

This Page Is Inserted by IFW Operations  
and is not a part of the Official Record

## **BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning documents *will not* correct images,  
please do not report the images to the  
Image Problem Mailbox.**

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

DE 23 06 702 A (Ted Bildplatten)

L4 ANSWER 1 OF 1 WPIX COPYRIGHT 2004 THOMSON DERWENT on STN

AN 1974-61601V [35] WPIX

TI Etching recordings on metal substrates - using viscous acidic polishing solutions.

DC M14 T03 W04

PA (TELD) TED BILDPLATTEN AG

CYC 1

PI DE 2306702 A 19740822 (197435)\* <--

DE 2306702 B 19780921 (197839) <--

PRAI DE 1973-2306702 19730210

AN 1974-61601V [35] WPIX

AB DE 2306702 A UPAB: 19930831

The metal substrate is etched through a mask, produced by laser or electron beam machining a layer on the substrate using a polishing soln.

selected from combinations of nitric acid (s.g. 1.42), sulphuric acid (s.g. 1.84), phosphoric acid (s.g. 1.75), hydrochloric acid (s.g. 1.18), acetic acid (s.g. 1.051), and acetic anhydride. The solns. produce relief

depth of 1 mu with a roughness of 20 nm and the method is used to produce

pressing dies for television picture recordings.

DE 23 06 702 A

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

51

BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND

DEUTSCHES PATENTAMT



Int. Cl.:

C 23 f, 1/02

G 11 b, 3/70

C 23 f, 3/04

52

Deutsche Kl.:

48 d1, 1/02

42 t1, 3/70

48 d1, 3/04

10

11

# Offenlegungsschrift 2 306 702

21

Aktenzeichen: P 23 06 702.9

22

Anmeldetag: 10. Februar 1973

43

Offenlegungstag: 22. August 1974

Ausstellungspriorität: —

30

Unionspriorität

32

Datum: —

33

Land: —

31

Aktenzeichen: —

54

Bezeichnung:

Verfahren zum reliefartigen Aufzeichnen von Signalen

61

Zusatz zu: —

62

Ausscheidung aus: —

71

Anmelder:

TED Bildplatten AG AEG-Telefunken-TELDEC, Zug (Schweiz)

Vertreter gem. § 16 PatG:

Reuther, W., Dipl.-Ing.; Dziewior, K., Dr.-Ing.; Boldt, W., Dipl.-Ing.;  
Pat.-Anwälte, 6000 Frankfurt und 7900 Ulm

72

Als Erfinder benannt:

Jostan, Josef, Dipl.-Chem. Dr.rer.nat.; Büttner, Ulrich; 7900 Ulm

DT 2 306 702

TED Bildplatten Aktiengesellschaft  
AEG-Telefunken-Teldec  
Hänibühl 8, 6301 Zug/Schweiz

Ulm, 9. Februar 1973  
PT-UL/Dr.Dzr/go  
UL 73/12

Verfahren zum reliefartigen Aufzeichnen von Signalen

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zum reliefartigen Aufzeichnen von Signalen auf einem als Preßmatrize dienenden metallischen Träger. Von einem solchen Träger werden dann im Preßvorgang Abdrucke hergestellt, auf denen die Signale durch Verformungen mechanisch niederdrückbarer Oberflächenteile charakterisiert sind. Es ist dabei insbesondere an die Aufzeichnung von Informationen großer Bandbreite im Bereich von mehreren MHz, beispielsweise an die Aufzeichnung eines Fernsehbildes, entlang einer spiralförmig verlaufenden Spur eines solchen Trägers (z. B. nach DBP 1 574 489) gedacht.

Zur Durchführung einer solchen Aufzeichnung bedient man sich eines entsprechend der aufzuzeichnenden Information modulierten Laser- oder Elektronenstrahles, durch den stellenweise eine auf der Trägeroberfläche aufgebrachte Fotolackschicht

409834/1059

belichtet oder eine ätzresistente Schicht aus anderen Materialien verdampft wird, so daß eine Ätzmaske entsteht. Die Fotolack- oder Ätzresistschicht kann sich auf einem Nickel- oder mit Nickel beschichteten Träger befinden, der zur Herstellung der späteren Preßmatrize verwendet wird. Nach dem Entwickeln des belichteten Fotolacks bzw. nach dem stellenweisen Verdampfen der Ätzresistschicht ist dort die Nickeloberfläche des Trägers freigelegt, so daß sie an den fregelegten Stellen tiefgeätzt werden kann. Auf diese Weise entstehen abwechselnd Vertiefungen und Erhebungen, die das Relief des Trägers darstellen. Die Informationsspeicherung erfolgt dabei durch die Abstände zwischen Vertiefungen bzw. Erhebungen.

Die Erfindung bezieht sich auf das Tiefätzen der Oberfläche des Trägers. Das Problem besteht darin, daß zur Erzielung eines ausreichend großen Signal-/Störabstandes die Oberflächenrauigkeit der tiefgeätzten Stellen ähnlich gering sein muß wie auf den nicht geätzten, erhabenen Stellen. Bei einer Relieftiefe von etwa 1  $\mu\text{m}$  gelingt dies mit den zum Ätzen von z. B. Nickel bisher üblichen Ätzmitteln und -verfahren nicht, da die entstehende Oberflächenrauigkeit im nämlichen Bereich liegt wie die Profiltiefe. Ätzmittel, wie saure Eisen(III)-chloridlösung, wässrige Salzsäure-Salpetersäure-Gemische und auch Salpetersäure oder p-Nitrobenzoesäure enthaltende verdünnte Schwefelsäurelösungen sind dafür völlig ungeeignet. Diese Korngrenzen- oder Kornflächenätzmittel

greifen die Nickelkristallite eines polykristallinen Nickelwerkstoffes entlang der Korngrenzen oder entlang bestimmter Kristallorientierungen bevorzugt an, so daß Kristallagglomerate freigelegt werden, die einem Vielfachen der mittleren Korngrößen entsprechen und deshalb eine hohe Oberflächenrauigkeit verursachen. Auch durch Einsatz feinkörnigsten Nickels, wie es durch galvanische Prozesse herstellbar ist, kann die angestrebte Oberflächen glätte von 20 nm in den Vertiefungen mit den genannten Ätzmitteln nicht erzielt werden. Ähnliches gilt für andere Materialien, aus denen der Träger besteht.

Aufgabe der Erfindung ist es, ein Verfahren anzugeben, durch das es möglich wird, das 1  $\mu$ m tiefe Relief in die Oberfläche des z. B. aus Nickel bestehenden Trägers einzuätzen, wobei gleichzeitig eine Oberflächengüte von 20 nm Rauhtiefe in den Vertiefungen erreicht wird. Erfindungsgemäß gelingt dies durch Verwendung chemischer Polierlösungen anstelle von Ätzlösungen.

Diese Polierlösungen, vorzugsweise für Nickel, sind wasserarme, relativ viskose Gemische von Schwefelsäure und/oder Phosphorsäure und/oder Salzsäure und/oder Essigsäure und/oder Essigsäureanhydrid und Salpetersäure. Die Kombinationsmöglichkeiten und Konzentrationen dieser Säuren bzw. ihrer Anhydride gehen aus der folgenden Tabelle hervor, in der D das spezifische Gewicht der Säure in  $\text{g/cm}^3$  bedeutet.



Tabelle

Polierlösung	1	2	3	4
Salpetersäure (D = 1.42)	30 Vol. %	20 Vol. %	39,8 Vol. %	33 Vol. %
Schwefelsäure (D = 1.84)	10 Vol. %	20 Vol. %	-	-
Phosphorsäure (D = 1.75)	10 Vol. %	60 Vol. %	-	-
Salzsäure (D = 1.18)	-	-	0,5 Vol. %	1 Vol. %
Essigsäure (D = 1.051)	50 Vol. %	-	59,7 Vol. %	33 Vol. %
Essigsäure- anhydrid	-	-	-	33 Vol. %

Die Arbeitstemperatur kann je nach Polierlösung zwischen Raumtemperatur und 90° C schwanken. Im allgemeinen wird jedoch Raumtemperatur bevorzugt, da bei dieser Temperatur der Nickelabtrag noch genügend rasch erfolgt und beispielsweise Fotolackschichten als Ätzresistschicht dem aggressiven Säuregemisch besser standhalten. Das Tiefätzen kann im Tauch- oder Sprüh- bzw. Vernebelungsverfahren vorgenommen werden. Bei ersterem wird der tiefzuätzende Nickelträger in die Polierlösung eingetaucht. Beim Sprühätzen wird die Polierlösung auf den Nickelträger aufgesprüht, wobei die Polierlösung mehr oder weniger stark vernebelt wird. Der Materialabtrag be-

trägt beispielsweise beim bevorzugten Tauchätzen bei Raumtemperatur etwa 1  $\mu\text{m}/\text{min}$ . Bei diesen Verfahrensvarianten kann der Träger bewegt werden und/oder auch die Polierlösung beispielsweise beim Tauchätzen. Die Bewegungsformen sind jedoch unkritisch.

In den folgenden Ausführungsbeispielen wird das erfindungsgemäße Verfahren näher beschrieben. Fig. 1 und 2 verdeutlichen außerdem den Unterschied im Ergebnis der Behandlung mit Ätzlösungen (Fig. 1) und chemischen Polierlösungen (Fig. 2) beim Tiefätzen des Informationsreliefs in einem Nickelträger Ni.

#### Beispiel 1

Ein mit einer nach dem Belichten und Entwickeln gehärteten Fotolack-Ätzmaske versehener ebener Nickelträger mit der Oberflächenrauhtiefe von 20 nm wird 1 min lang bei 30° C in die Polierlösung 1 (s. Tabelle) getaucht, anschließend mit deionisiertem Wasser gespült und mit Preßluft getrocknet. Die nach dem anschließenden Entfernen der Fotolackschicht erhaltene Oberfläche des Nickelträgers ist gemäß Fig. 2 strukturiert, wobei die Rauhtiefe der durch Ätzen tiefergelegten Oberflächenteile sich nicht von der Rauhtiefe der von der Ätzmaske während des Ätzens abgedeckten Oberflächenteile unterscheidet. Die Äztiefe beträgt 1  $\mu\text{m}$ .

Beispiel 2

Verfahren nach Beispiel 1, jedoch mit dem Unterschied, daß statt der Polierlösung 1 die Polierlösung 2, 3 oder 4 verwendet wird.

Beispiel 3

Verfahren nach Beispiel 1, jedoch mit dem Unterschied, daß statt des Eintauchens des Nickelträgers in die Polierlösung letztere 40 sec lang bei 30° C auf den Nickelträger aufgesprüht wird, wonach die Rauhtiefe der durch das Ätzen um 1 µm tiefergelegten Oberflächenbezirke 40 - 50 nm beträgt.

P a t e n t a n s p r ü c h e

1. Verfahren zum reliefartigen Aufzeichnen von Signalen auf einem als Preßmatrize oder zur Erzeugung der Preßmatrize dienenden metallischen Träger durch einen mit den aufzuzeichnenden Signalen modulierten Laser- oder Elektronenstrahl, der in einer auf dem Träger aufgetragenen Schicht zunächst eine Ätzmaske erzeugt, über die in einem anschließenden Ätzvorgang das den zu speichernden Signalen entsprechende Relief entsteht, dadurch gekennzeichnet, daß als Ätzflüssigkeit eine chemische Polierlösung verwendet wird.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die chemische Polierlösung ein wasserarmes Säuregemisch ist, das sowohl Salpetersäure als auch Mischungen von Schwefelsäure, Phosphorsäure und Essigsäure oder von Schwefelsäure und Phosphorsäure oder von Salzsäure und Essigsäure oder von Salzsäure, Essigsäure und Essigsäureanhydrid enthält.
3. Verfahren nach Anspruch 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, daß die chemische Polierlösung aus 30 Vol.% Salpetersäure ( $D = 1,42$ ), 10 Vol.% Schwefelsäure ( $D = 1,84$ ), 10 Vol.% Phosphorsäure ( $D = 1,75$ ) und 50 Vol.% Essigsäure ( $D = 1,051$ ) besteht, wobei mit  $D$  das spezifische Gewicht der Säure in  $\text{g/cm}^3$  bezeichnet ist.
4. Verfahren nach Anspruch 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, daß

die chemische Polierlösung aus 20 Vol.% Salpetersäure ( $D = 1,42$ ), 20 Vol.% Schwefelsäure ( $D = 1,84$ ) und 60 Vol.% Phosphorsäure ( $D = 1,75$ ) besteht.

5. Verfahren nach Anspruch 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, daß die chemische Polierlösung aus 39,8 Vol.% Salpetersäure ( $D = 1,42$ ), 0,5 Vol.% Salzsäure ( $D = 1,18$ ) und 59,7 Vol.% Essigsäure ( $D = 1,051$ ) besteht.

6. Verfahren nach Anspruch 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, daß die chemische Polierlösung aus 33 Vol.% Salpetersäure ( $D = 1,42$ ), 1 Vol.% Salzsäure ( $D = 1,18$ ), 33 Vol.% Essigsäure ( $D = 1,051$ ) und 33 Vol.% Essigsäureanhydrid besteht.

7. Verfahren nach Anspruch 1 und 2 sowie einem der folgenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die Arbeitstemperatur  $30^{\circ} \text{C} \pm 5^{\circ} \text{C}$  beträgt.

8. Verfahren nach Anspruch 1 oder einem oder mehreren der folgenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß der Träger vorzugsweise während einer Zeitdauer von etwa 1 min in die Polierlösung eingetaucht oder seine Oberfläche mit der Polierlösung besprüht oder einem Nebel dieser Lösung ausgesetzt wird.

Fig. 1

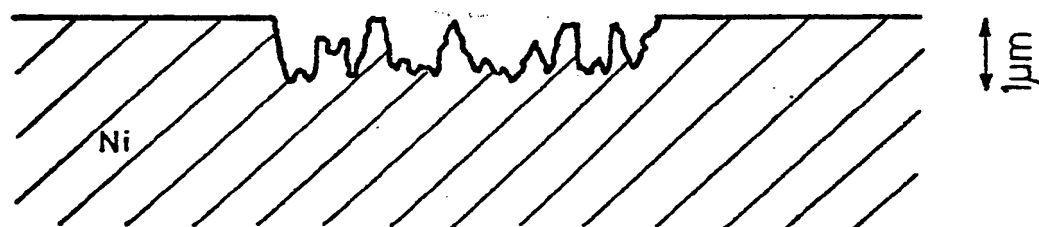
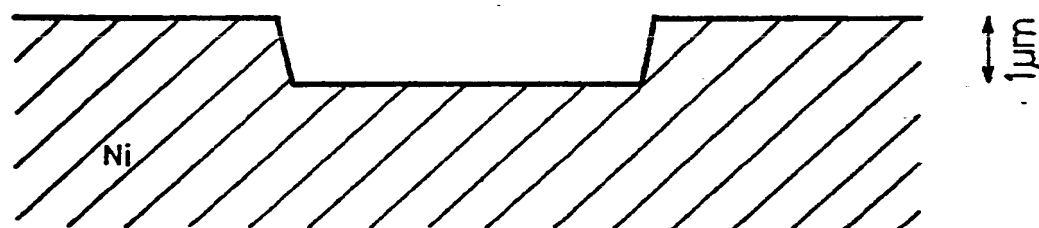


Fig. 2



48d1 1-02 AT: 10.02.1973 OT: 22.08.1974

409834 / 1059